

AN 1982:200838 CAPLUS
 DN 96:200838
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Epoxy composition for producing electrical engineering and structural articles
 IN Prilepskaya, T. I.; Dolzhikova, L. A.; Zadontsev, B. G.; Kharakhash, V. G.; Shologon, I. M.; Ermilova, Yu. E.
 PA USSR
 SO U.S.S.R.
 From: Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1982, (1), 122.
 CODEN: URXXAF

DT Patent
 LA Russian
 IC C08L063-04
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	SU 896035	A1	19820107	SU 1979-2707866	19790104
PRAI	SU 1979-2707866	A	19790104		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

SU 896035	IC	C08L063-04
-----------	----	------------

AB The title epoxy composition affording articles with increased strength and thermal stability consisted of dihydroxydiphenyl sulfone diglycidyl ether 9.55-9.63, lubricating substances 2.40-3.60, aniline-formaldehyde-phenol copolymer [24937-74-4] hardener 14.55-14.70, epoxy novolak resin 9.55-9.63, and the balance glass fiber (3-7 mm length).

ST aniline formaldehyde phenol copolymer crosslinker; epoxy resin glass fiber reinforced; polysulfone epoxy resin article; elec structural article epoxy composite

IT Crosslinking agents
 (aniline-formaldehyde-phenol copolymer, for mixed epoxy resin composites)

IT Electric apparatus
 (polysulfone epoxy resin-novolak epoxy resin mixts. for, glass fiber-filled)

IT Phenolic resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (epoxy, polysulfone epoxy resin mixts., glass fiber-filled and phenolic resin-crosslinked)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (phenolic, polysulfone epoxy resin mixts., glass fiber-filled and phenolic resin-crosslinked)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (polysulfone-, epoxy novolak resin mixts., glass fiber-filled and phenolic resin-crosslinked)

IT 24937-74-4
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (crosslinking agents, for epoxy resin mixts.)

IT 63411-61-0
 RL: USES (Uses)
 (epoxy novolak resin mixts., phenolic resin-crosslinked, glass fiber-reinforced)

DERWENT-ACC-NO: 1982-96917E

DERWENT-WEEK: 198245

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: GFR resin compsn. for pressure casting- contg.
di:hydroxydi:phenyl-sulph- one di:glycidyl-ester, epoxy!
resin, phenol-formaldehyde-aniline resin, lubricant,
and filler

INVENTOR: DOLZHIKOVA, L A; PRILEPSKAY, T I ; ZADONTSEV, B G

PATENT-ASSIGNEE: PRILEPSKAYA T I [PRILI]

PRIORITY-DATA: 1979SU-2707866 (January 4, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>SU 896035 B</u>	January 10, 1982	N/A	006	N/A

INT-CL (IPC): C08L063/04

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 896035B

BASIC-ABSTRACT:

Epoxide resin formulations for pressurecasting electrical and structural articles, contain 4,4'-dihydroxy-diphenyl sulphone diglycidyl ester (I), a hardener and a lubricant.

Both strength and thermal stability are improved by using phenol-formaldehyde aniline resin (II) as hardener, together with an epoxy-lacquer resin (III) and 3-7mm directly lubricated glass fibre (IV).

The formulation contains (in wt. %): (I) 9.55-9.63, (III) 9.55-9.63, (II) 14.55- 14.70, lubricant e.g. Ca stearate and ozocerite 2.403.60 remainder-glass fibre (IV).. (6pp)

TITLE-TERMS: GFR RESIN COMPOSITION PRESSURE CAST CONTAIN DI HYDROXY DI PHENYL
SULPHONE DI GLYCIDYL ESTER POLYEPOXIDE RESIN POLYPHENOL
POLYFORMALDEHYDE ANILINE RESIN LUBRICATE FILL

ADDL-INDEXING-TERMS:

GLASS FIBRE REINFORCED

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-A01B; A05-B; A05-C03; A07-A03; A08-M03; A12-S08B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0011 0037 0203 0060 0228 1276 1277 1282 1357 3079 1517 1601
1741 2020 2214 2299 2315 2441 2600 2632 3252 3253 2737

Multipunch Codes: 013 03& 038 05- 06- 075 080 139 140 15- 18- 180 185 190 199
213 214 215 220 222 226 231 308 309 311 314 331 336 341 431 441 473 54& 541 546
55& 551 567 570 597 600 623 627 681 687 720 723



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 896035

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 04.01.79 (21) 2707866/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.01.82. Бюллетень № 1

Дата опубликования описания 10.01.82

(51) М. Кл.³

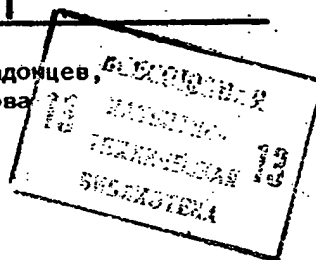
С 08 L 63/04

(53) УДК 678.
.686 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Т.И. Прилепская, Л.А. Должикова, Б.Г. Задонцев,
В.Г. Харахаш, И.М. Шологон и Ю.Е. Ермилова

(71) Заявитель



(54) ЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ
ИЗДЕЛИЙ

1

Изобретение относится к эпоксидным реактопластам, перерабатываемым литьем под давлением на литьевых машинах. Композиция предназначена для изготовления изделий электротехнического и конструкционного назначения.

Известны эпоксидные литьевые материалы, перерабатываемые на обычных реактопластавтоматах, которые являются продуктом совместной обработки специально разработанных эпоксидной смолы и отвердителя и придают хорошие технологические свойства композиции, в том числе возможность длительного пребывания материала в цилиндре литьевой машины при 60-100°C [1].

Стандлайт имеет по сравнению с описанными фенолопластами более высокий предел прочности при изгибе - до 1300 кгс/см². Кроме большого интервала времени вязкотекучего состояния при 100°C материал обладает сле-

2

дующими положительными технологическими характеристиками: низкой вязкостью расплава, пониженной адгезией к литьевой форме.

Недостатком Стандлайт являются низкие показатели ударной вязкости 3-4 кг·см/см² и нагревостойкости и потеря веса при 250°C в течение 1000 ч составляет более 22%, а также необходимость хранения их при температурах ниже 20°C.

Известно техническое решение о получении отливок с повышенной стойкостью к тепловым нагрузкам. Полученные из композиций на основе бифункциональной смолы бисфенола S, отвердителя - ангидрида метилэндиковой кислоты, ускорителя диметиламинометилфенола или бензилдиметилдиамин. Отливки обладают длительной нагревостойкостью, потеря веса при 200°C в течение 2000 ч менее 2%, при 260°C в течение 200 ч 5%. Температурная тепловая деформации 260-290°C [2].

Недостатком данной композиции является наличие технологических трудностей при совмещении компонентов композиции с бифункциональной смолой на основе бисфенола S, температура размягчения которой 160°C.

Фирмой "Синрез Алмоко" (Голландия) разработаны эпоксидные литьевые нагревостойкие материалы, перерабатываемые на реактопластавтоматах, являющиеся продуктом совместной обработки эпоксисмолачной смолы, алифатических, ароматических аминов или кислотных отвердителей, армированные коротким стекловолокном либо наполненные минеральными наполнителями. Анализ свойств материалов "Синрез Алмоко" показывает, что они обладают высокой деформационной теплоустойчивостью (теплостойкость по Мартенсу 180°C) и длительной нагревостойкостью при 200-220°C [3].

Однако указанные материалы имеют сравнительно невысокие показатели физико-механических свойств; предел прочности на изгиб 900-1100 кгс/см², ударная вязкость 4-6 кг·см/см². Не приведены сведения о работоспособности этих материалов при отрицательных температурах и в условиях теплового удара. Кроме того, эти материалы отличаются повышенной реакционной способностью и быстро стареют в нормальных условиях хранения. Поэтому для сохранения технологических свойств материалы требуют при хранении режима пониженных температур, что несомненно является их технологическим недостатком, так как хранение таких материалов связано с дополнительными расходами капиталовложений. Технологическим недостатком данных материалов, отверждаемых ангидридными отвердителями, является так же их низкая формоустойчивость. Как будет показано при переработке на машине в режиме скоростных циклов литья отливки, получаемые из таких композиций, имеют повышенную пластичность в горячем состоянии, что в конечном итоге при извлечении их из формы вызывает коробление изделий и искажение их геометрии. Кроме того изделия зачастую требуют ручного съема.

Цель изобретения — повышение прочности и термостабильности эпоксидных композиций.

Эта цель достигается тем, что эпоксидная композиция, содержащая диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилсульфона, отвердитель и смазочные вещества, в качестве отвердителя содержит фенолформальдегидную анилиновую смолу и дополнительно эпоксисмолачную смолу и стекловолокно с длиной волокон 3-7 мм, аппретированное прямым замасливателем при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилсульфона	9,65-9,63
Эпоксисмолачная смола УР-643	9,55-9,63
Фенолформальдегидная анилиновая смола	14,55-14,70
Стеарат кальция	2,00-3,00
Горный воск	0,40-0,60
Стекловолоконно	Остальное

Применение в композиции фенолформальдегидной анилиновой смолы в качестве отвердителя в отличие от ангидридных отвердителей и, в частности, например, диангидридов поликарбонновых кислот, использованных в практике для получения термо- и теплоустойчивости эпоксидных композиций, обеспечивает получение относительно жестких сетчатых структур за цикл литья продолжительностью 80-120 с.

Отливки, отверждаемые фенольными смолами, обладают достаточной жесткостью, деформаций не наблюдается.

Для снижения адгезии композиции к оформляющим поверхностям литьевой формы была введена внешняя смазка — горный воск — продукт экстракции бурных углей. Горный воск, имея температуру размягчения 85-90°C, хорошо измельчается на обычном размалывающем оборудовании и является технологичным продуктом при получении сухой смеси компонентов композиции.

Свойство предлагаемого материала — низкая чувствительность к повышению напряжений и скоростей сдвига — позволяет перерабатывать его на термопластавтоматах, не изменяя геометрии шнека.

Высокая чувствительность литьевых фенолопластов к увеличению напряжений сдвига делает невозможным переработку их на термопластавтоматах, шнеки которых имеют степень сжатия от 2:1 до 3:1, что подтверждается

опытом переработки этих материалов в нашей стране и за рубежом.

Эксперименты, проведенные по переработке предлагаемого реактопласта на термопластавтомате Д-3328, подтвердили возможность его переработки на литьевых машинах данного типа при условии комплектации крепежных плит машины нагревательными блоками для обогрева пуансона и матрицы литьевой формы и уменьшения в 2-3 раза традиционного объема копильника цилиндра.

Отлитые изделия имеют хороший внешний вид и после дополнительной термообработки обладают физико-механическими и диэлектрическими показателями аналогично образцам, полученным на реактопластавтомате.

Пример 1. В шаровую мельницу загружают, вес.%, порошкообразный

диглицидиловый эфир 4,4'-диоксибензилсульфона с эпоксидным числом 22 9,55, фенолформальдегидная анилиновая смола СФ-340А с фракцией частиц до 1 мм 14,55, стеарат кальция 2,0, порошкообразный перекристаллизованный горный воск 0,4, смешивают и дополнительно измельчают в течение 2-3 ч. Полученную сухую смесь подают на горячие валки вальцев с одновременной загрузкой 9,53 вес.% эпоксиноволачной смолы УП-643 с эпоксидным числом 22 и вальцуют до образования равномерно распределенного на поверхности коржа. Температура холостого вальца 110°C, рабочего 90°C. Величина зазора между валками составляет 1,5-1,6 мм. Затем валки раскрывают до 1,8-2,0 мм и загружают 63,95 вес.% измельченного стекловолокна. Время смешения связующего со стекловолокном 8-10 мин. По истече-

Литьевые материалы	Физико-механические свойства						
	Предел прочности при изгибе, кгс/см ²	Ударная вязкость кгс. см/см ²	Теплостойкость по Мартенсу °C	Показатели длительной нагревостойкости			
				Температура, °C	Продолжительность, ч	Потеря веса, %	Сохранение физико-механических свойств, %
Композиция по примерам							
1	1200-1400	8-10	175-180	240	1000	4,5-5,0	60-70
2	1300-1400	8-10	175-18	240 200	1000 1000	4,0-6,0 0,8-1,0	60-70 80
3	1250-1350	8-10	175-180	240	1000	4,0-5,0	60-70
Стандлайт-СЕ-160	1000-1300	3-4	-	250	1000	22,0	-
Эпоксидный реактопласт фирмы							
"Синрез Алмоко"	900-1100	4-6	170-180	200-220	-	-	-

нии времени вальцевания корж снимают, охлаждают и дробят до частиц размером 1-3 мм.

П р и м е р 2. Сухую смесь компонентов в составе, вес.% порошкообразный диглицидиловый эфир 4,4'-диоксифенилсульфона с эпоксидным числом 22,0 9,6, фенолформальдегидная анилиновая смола СФ-340А 14,62, стеарат кальция 2,5, горного воска 0,5, полученную в шаровой мельнице по примеру 1, вальцуют на горячих валках с 9,6 вес.% эпоксиноволачной смолы УП-643 и 63,18 вес.% измельченного стекловолокна аналогично примеру 1.

П р и м е р 3. Сухую смесь компонентов в составе, вес.%: диглицидиловый эфир 4,4'-диоксифенилсульфона с эпоксидным числом 21,6 9,63, фенолформальдегидная смола СФ-340А 14,7, стеарат кальция 3,0, горный

воск 0,6, полученную в шаровой мельнице по примеру 1, вальцуют на горячих валках с 9,63% эпоксиноволачной смолы УП-643 и 62,46 вес.% измельченного стекловолокна аналогично примеру 1.

Физико-механические и технологические свойства материала приведены в табл. 1-3.

Исследование продолжительности срока хранения композиции предлагаемого состава в нормальных условиях хранения (окружающая температура 20°C) показали, что технологические свойства композиции сохраняются полгода.

Ожидаемый экономический эффект при производстве деталей электронной аппаратуры составляет 8-10 тыс.руб. на одну тонну перерабатываемого материала.

Т а б л и ц а 1

Стой- кость к термо- удару	Диэлектрические свойства		Технологические свойства				
	Удельное объемное электри- ческое сопро- тивление ом·см	Тангенс угла ди- электричес- ких потерь при 10 Гц	Усадка, %	Эффек- тивная вяз- кость при 10^6 , N	Время вязкотече- чего состояния при 120°C $\tau_{сд} = 0,0145$ с ⁻¹	Время вязко- текучего состоя- ния при 180°C, с	Время отверж- дения при 180°C, с

Выдерж- ка цик- лов от -60 до +250°C по 2 ча- са	¹⁴ 10 ⁻¹⁰ - ¹⁵ 10 ⁻¹⁰	0,02-0,03	0,8-1,0	40-50	476	320	60	90
То же	¹⁴ 10 ⁻¹⁰ - ¹⁵ 10 ⁻¹⁰	0,02-0,03	0,8-0,9	40-50	500	355	58	88
"	¹⁴ 10 ⁻¹⁰ - ¹⁵ 10 ⁻¹⁰	0,02-0,03	0,6-0,8	40-60	510	360	53	85
"	¹⁴ 10 ⁻¹⁰ - ¹⁵ 10 ⁻¹⁰	0,02-0,04	0,75-0,95	20	348	176	-	-
-	-	0,03-0,031	-	-	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2

Композиция		Термостабильные свойства					
Состав ингредиентов, вес. %		Потеря веса при 200°C, %					
Предлагаемая	Известная	100 ч	200 ч	300 ч	500 ч	700 ч	1000 ч
Бисфенол [диглицидовый эфир 4,4'-диоксифенилсульфона 9,55-9,63]		Эпоксидная смола 185-100 Бисфенол 2					
		0,36	0,45	0,56	0,71	0,79	0,88
Эпоксисилолачная смола 9,55-9,63		Метиловый диангидрид надиновой кислоты 80					
		0,3	0,40	0,50	0,60	0,65	0,72
Фенолформальдегидная анилиновая смола 14,55-14,70		Диметиламинометилфенол 0,5					
Стеарат кальция 2,0%-3,00		Стеарат цинка 1,0					
		0,39	0,47	0,62	0,75	0,8	1,1
Горный воск 0,40-0,60		Окись кремния (вес равен В-стадийной смоляной части)					
		-	0,5	-	1,2	-	-
Стекловолокно 63,95-62,44							

Т а б л и ц а 3

Показатели	Связующее заявляемой композиции плюс кремнезем (50%)			Связующее известной композиции плюс кремнезем (50%)		
	Исходные свойства	Термостарение при 200°C		Исходные свойства	Термостарение при 200°C	
		200 ч	500 ч		200 ч	500 ч
Предел прочности при изгибе, кг/см ²	880,0	891,0	920,0	685,0	643,0	692,0
Модуль упругости при изгибе, кг/см ²	9,81·10 ⁴	1,5·10 ⁵	2,7·10 ⁵	5,7·10 ⁴	7,5·10 ⁴	8,8·10 ⁴
Твердость	276 (по Бринеллю)	332	350	53 (по Барколлю)	62	66
Усадка при формовании, %	0,06	-	-	0,06	-	-

Формула изобретения

Эпоксидная композиция для изготовления электротехнических и конструктивных изделий, содержащая диглицид-

диловый эфир 4,4'-диоксифенилсульфона, отвердитель и смазочные вещества, отличающаяся тем, что, с целью повышения прочности и термостабильности композиции, в ка-

честве отвердителя она содержит фенолформальдегидную анилиновую смолу и дополнительно эпоксиноволачную смолу и стекловолокно с длиной волокон 3-7 мм, аппретированное прямым замасливателем, при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Диглицидиловый эфир 4,4 -диоксидифенилсульфона	9,55-9,63
Эпоксиноволачная смола	9,55-9,63
Фенолформальдегидная анилиновая смола	14,55-14,70

Смазочные

вещества

2,40-3,60

Стекловолокно

Остальное

5 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. "Japan, Plastics Age". V. 9, № 10, 1971, p. 20.

10 2. "26-th Annu. Conf. Reinforc. Plast Compos Div. Proc. Washington, D.C. 1971, 19c/1-19c/8.

15 3. Технология формования. Проспект "Синрез Алмоко" (прототип).

Составитель Н. Космачева

Редактор Л. Плисак

Техред. З. Фанта

Корректор Г. Решетник

Заказ 11622/8

Тираж 511

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4